

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-052887

(43)Date of publication of application : 25.02.1994

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 04-220732

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1992

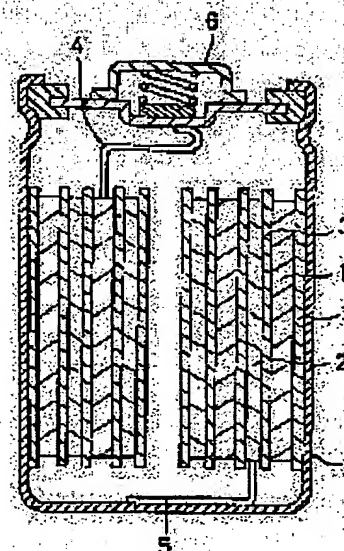
(72)Inventor : FUJIMOTO MASAHISA
TAKAHASHI MASATOSHI
NISHIO KOJI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the rate of deterioration of battery capacity even at temperatures as low as -20°C and less by using as an electrolyte solvent a mixed solvent comprising vinylene carbonate or its derivative and a low boiling point solvent whose boiling point is 150°C or less.

CONSTITUTION: A battery BA1 comprises a positive electrode 1 composed mainly of LiCoO_2 , a negative electrode 2 composed mainly of carbon which can store and release lithium, a separator 3 for isolating the electrodes from each other, a positive lead 4, a negative lead 5, a positive electrode external terminal 6 and a negative electrode can 7, etc. A mixed solvent comprising low freezing point vinylene carbonate or its derivative and a low boiling point solvent whose boiling point is 150°C or less is used as an electrolyte solvent. Therefore, the electrolyte is excellent in ion conductivity at low temperatures and the rate of deterioration of the battery capacity at low temperatures is small. Vinylene carbonate is particularly resistant to decomposition and so generates little gas through decomposition, and the rate of deterioration of the battery capacity resulting from the gas is small.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3059832

[Date of registration] 21.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-52887

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-220732

(22)出願日 平成4年(1992)7月27日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 高橋 昌利

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

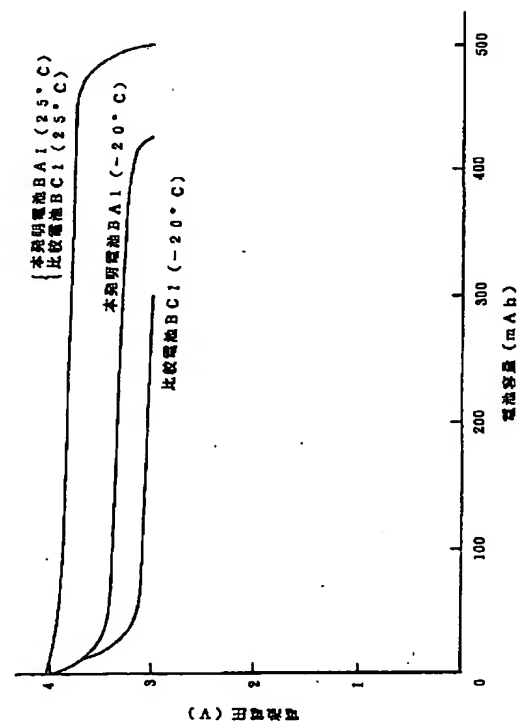
(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【構成】リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を負極材料とするリチウム二次電池であって、電解液溶媒としてビニレンカーボネート又はその誘導体と沸点150°C以下の低沸点溶媒との混合溶媒が使用されてなる。

【効果】凝固点の低い低温におけるイオン導電性に優れた電解液が使用されているので、低温下での容量低下が小さい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を負極材料とするリチウム二次電池であって、電解液溶媒としてビニレンカーボネート又はその誘導体と沸点150°C以下の低沸点溶媒との混合溶媒が使用されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料が黒鉛である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記低沸点溶媒がジメチルカーボネートである請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池に係わり、特に低温特性の改良を目的とした電解液溶媒の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、リチウム二次電池の負極材料として、可撓性に優れること、モッシー状のリチウムが電析するおそれがないことなどの理由から、黒鉛などの炭素材料が、従前の金属リチウム（板や箔）に代わる負極材料として検討されている。特に、黒鉛は、リチウムを吸蔵・放出可能な量（容量）が多いため最近とみにその実用化が検討されている負極材料である。

【0003】 しかしながら、黒鉛にはコークスに比し数多くの活性点が存在するため、この系の電池の電解液溶媒として、プロピレンカーボネートやブチレンカーボネートなどの易分解性の溶媒を使用すると、これらが活性点に吸着されて分解ガスを発生するため、充電時にリチウムの黒鉛への挿入が妨げられたり、放電時にガス過電圧に因る分極が大きくなったりして、電池容量が減少するという問題があることが分かった。

【0004】 この問題は、易分解性のプロピレンカーボネートなどに代えて難分解性のエチレンカーボネートを使用すれば解決することができる。特に、エチレンカーボネートと沸点150°C以下の低沸点溶媒との混合溶媒は、リチウム二次電池の電解液溶媒として概ね優れた物性を有することが分かった。

【0005】 しかしながら、エチレンカーボネートを含む電解液は凝固点が比較的高いため低温におけるイオン導電性が悪く、この系の電解液を使用した電池には、-20°C以下の低温下において電池容量が極端に低下するという問題があることが分かった。

【0006】 これは、凝固点（融点）が39~40°C程度のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートなどの低沸点溶媒との混合溶媒を使用した電解液の凝固点は、混合による凝固点降下分を見込んでも、せいぜい-20°C程度にしかならないからである。

【0007】 本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、-20°C以下の

低温下においても電池容量の低下が小さいリチウム二次電池を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を負極材料とするリチウム二次電池であって、電解液溶媒としてビニレンカーボネート又はその誘導体と沸点150°C以下の低沸点溶媒との混合溶媒が使用されていることを特徴とする。

【0009】 本発明におけるリチウムを吸蔵放出可能な炭素材料としては、コークス、好ましくは純度99%以上の精製コークス、セルロース等を焼成してなる有機物焼成体、黒鉛、グラッシーカーボン（ガラス状カーボン）などが挙げられる。なお、これらの多孔質炭素材料は一種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。なかでも、黒鉛がリチウムの吸蔵放出量（容量）が多い点で好ましい。

【0010】 これらの炭素材料は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の結着剤と混練して負極合剤とされる。

【0011】 本発明電池においては、電解液溶媒として、ビニレンカーボネート又はその誘導体と沸点150°C以下の低沸点溶媒との混合溶媒が使用される。ビニレンカーボネート誘導体としては、ビニレンカーボネートの2個の水素原子の少なくとも1個が、メチル基、エチル基等のアルキル基やハロゲン原子で置換されたものが例示される。

【0012】 上記低沸点溶媒としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどが挙げられ、これらの低沸点溶媒は、一種単独を使用してもよく必要に応じて二種以上併用してもよい。なかでも、ビニレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒は、凝固点が低く低温下におけるイオン導電性に優れているので、低温下における電池容量の低下の小さいリチウム二次電池を得る上で最適な電解液溶媒である。

【0013】 混合溶媒中のビニレンカーボネート又はその誘導体の比率は、20~80体積%の範囲が、高率放電時の電池容量の低下を少なくすることができるので好ましい。

【0014】 本発明は、炭素材料を負極に使用したリチウム二次電池の低温下における電池容量の低下を小さくするために、エチレンカーボネートに比し凝固点の低いビニレンカーボネート又はその誘導体を溶媒成分として使用した点に特徴を有する。それゆえ、電池を構成する他の要素、たとえば電解液溶質、正極材料などについては、従来リチウム二次電池用として使用され、或いは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

3

【0015】たとえば電解液溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などのフッ素含有リチウム塩が代表的なものとして例示される。これらのフッ素含有リチウム塩は、一種単独を使用してもよく必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0016】また、正極材料としては、リチウムを吸蔵放出可能な化合物であれば特に制限なく使用することができ、たとえば無機化合物としては、 TiO_2 、 V_2O_5 などの所謂トンネル状の空孔を有する酸化物や、 TiS_2 、 MoS_2 等の層状構造の金属カルコゲン化合物を使用することができるが、組成式 Li_xMO_2 又は $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ （ただし、Mは遷移元素、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表される複合酸化物が好適である。かかる複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 が挙げられる。

【0017】その他、ポリアニリン等の導電性ポリマーや導電性ポリマーにポルフィリンなどの陰イオンをドーピングしてなるドーパント含有導電性ポリマーを使用することも可能である。

【0018】上記正極材料は、たとえばアセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の結着剤と混練して正極合剤とされる。

【0019】

【作用】本発明電池においては、電解液溶媒として凝固点の低いビニレンカーボネート又はその誘導体と沸点 150°C 以下の低沸点溶媒との混合溶媒が使用されており、電解液の低温におけるイオン導電性が優れているので、低温下での電池容量の低下が小さい。特に、ビニレンカーボネートは、エチレンカーボネートと同じく難分解性であるので、プロピレンカーボネートなどにみられるような電解液と炭素材料との反応により分解ガスが発生することが少なく、したがってこれに起因した電池容量の低下も小さい。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0021】（実施例1）

【正極の作製】 LiCoO_2 と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂ディスパージョンとを、重量比90：6：4で混合して正極合剤を得た。この正極合剤を集電体としてのアルミニウム箔に圧延し、 250°C で2時間真空中で加熱処理して正極を作製した。

【0022】【負極の作製】400メッシュパスの負極

(3)

特開平6-52887

4

材料としての天然黒鉛に、結着剤としてのフッ素樹脂ディスパージョンを、重量比95：5の比率で混合して負極合剤を得た。この負極合剤を集電体としての銅箔に圧延し、 250°C で2時間真空中で加熱処理して負極を作製した。

【0023】【電解液の調製】ビニレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、溶質としての LiPF_6 を1モル／リットル溶かして電解液を調製した。

10 【0024】【本発明電池の作製】以上の正負両極及び電解液を用いて円筒型の本発明電池BA1を作製した（電池寸法：直径14.2mm；長さ50.0mm）。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微孔性薄膜（ポリプラスチックス社製、商品名「セルガード3401」）を用いた。

20 【0025】図1は作製した本発明電池BA1の断面図であり、図示の本発明電池BA1は、正極1及び負極2、これら両電極を離隔するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は電解液が注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池BA1内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

30 【0026】（比較例1）エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、溶質としての LiPF_6 を1モル／リットル溶かして電解液を調製した。電解液として上記電解液を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、比較電池BC1を作製した。

【0027】（サイクル試験）本発明電池BA1及び比較電池BC1について、室温（ 25°C ）及び -20°C において、充電電流200mAで充電終止電圧4.1Vまで充電した後、放電電流200mAで放電終止電圧3.0Vまで放電する工程を1サイクルとするサイクル試験を行った。図2は、サイクル初期における放電特性を、縦軸に電池電圧（V）を、横軸に容量（mAh）をとって示したグラフである。

40 【0028】同図より、室温下での両電池の電池容量はともに500mAhと差異はないが、 -20°C では、本発明電池BA1では425mAh程度にしか容量低下していないのに対して、比較電池BC1では300mAh程度にまで容量が低下しており、低温下における容量低下が大きいことが分かる。

【0029】叙上の実施例では、本発明を円筒型電池を例に挙げて説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は扁平型、角型等、種々の形状のリチウム二次電池に適用し得るものである。

【0030】

50

(4)

特開平6-52887

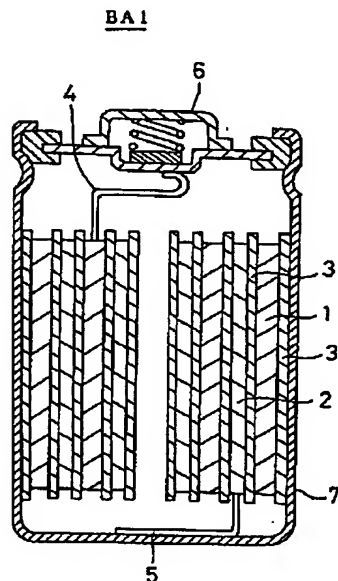
5

【発明の効果】本発明電池においては、凝固点の低い低温におけるイオン導電性に優れた電解液が使用されているので、低温下での容量低下が小さいなど、本発明は優れた特有の効果奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒型の本発明電池BA1の断面図である。

【図1】



6

【図2】放電特性図である。

【符号の説明】

BA1 円筒型の本発明電池

1 正極

2 負極

3 セパレータ

【図2】

